

- [1] a) H. Meerwein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 113; b) R. Müller, L. Heinrich, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1943; c) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1205–1210.
- [2] a) A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Chem.* **1931**, 196, 160; b) D. W. Barnum, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1942; c) *ibid.* **1972**, 11, 1424.
- [3] a) C. L. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3170; b) J. J. Flynn, F. P. Boer, *ibid.* **1969**, 91, 5756.
- [4] a) R. J. P. Corriu, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 99–106; b) R. R. Holmes, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 17.
- [5] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [6] R. M. Laine in *Sol-Gel Processing of Glasses Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1990**, 1328, 16.
- [7] a) S. K. Chopra, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5342–5343; b) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1987**, 2243–2246.
- [8] Y. Hatanaka, S. Fukushima, T. Hayama, *Chem. Lett.* **1989**, 1711–1714.
- [9] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706–5708.
- [10] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 473.
- [11] R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. J. L. Henner, W. W. C. Man, *Organometallics* **1988**, 7, 237.
- [12] A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* **1988**, 7, 1165.
- [13] C. Brélière, R. J. P. Corriu, G. Royo, W. W. C. Man, J. Zwecker, *Organometallics* **1990**, 9, 2633–2635.
- [14] R. Tacke, J. Sperlich, C. Strohmman, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1491–1496.
- [15] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, N. K. Nayyar, C. Reyé, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 159.
- [16] R. Damrauer, B. O'Connell, S. E. Danahey, R. Simon, *Organometallics* **1989**, 8, 1167–1171.
- [17] D. A. Dixon, W. R. Hertler, D. B. Chase, W. B. Farnham, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4012–4019.
- [18] M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4599–4602.
- [19] D. Kummer, K.-E. Gaisser, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1950–1962.
- [20] R. R. Holmes, R. O. Day, J. S. Payne, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 1–13.
- [21] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Homes, *Organometallics* **1984**, 3, 347–353.
- [22] K. C. K. Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Homes, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2341–2348.
- [23] S. N. Tandura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 131, 99–186.
- [24] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, *Organometallics* **1991**, 10, 1510–1515.
- [25] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808–812.
- [26] L. W. Burggraf, L. P. Davis in *Better Ceramics Through Chemistry II (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1986, 73, 529–542)*.
- [27] R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, J. Uhm, *Nature* **1991**, 353, 642–644.
- [28] Analytisch reine Proben erhält man durch einfache Filtration, anschließendes Waschen mit wasserfreiem EtOH und MeCN und Trocknen im Vakuum bei 100 °C für 2–6 h. Korrekte C,H,Ba,Si-Analyse für $1 \cdot 3.25 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- [29] Kristalldaten für $1 \cdot 3.25 \text{ HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: triklin $P\bar{1}$, $a = 10.151(8)$, $b = 13.865(5)$, $c = 15.709(6) \text{ Å}$, $\alpha = 102.90(3)$, $\beta = 91.04(3)$, $\gamma = 109.75(3)^\circ$, $V = 2018(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.70 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.08 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1080$, farbloses rechteckiges Plättchen, $0.2 \times 0.5 \times 0.44 \text{ mm}^3$, 13038 Reflexe gemessen mit $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, 9298 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0312$; 8999 Reflexe mit $F_0 \geq 6\sigma(F)$ verfeinert. Die Daten wurden auf einem mit LT-2-Tiefteperatureinrichtung ausgestatteten Siemens-R3/v-Diffraktometer bei 175 K gesammelt, mit Absorptions-(4-Scans) und Sekundäre-Extinktions-Korrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit Siemens-SHELXTL-PLUS-Programm verfeinert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Das O-Atom eines Kristallsolvens-Glycolmoleküls ist auf zwei Lagen fehlgeordnet mit verfeinerten Besetzungszahlen von 0.700(1) und 0.300(1). Das entsprechende H-Atom wurde nicht eingesetzt. 745 Parameter mit $[w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.000382(F_0)^2]$ verfeinert, $R = 0.0282$, $R_w = 0.0374$, Restelektroendichte maximal $+0.80 \text{ e Å}^{-3}$, minimal -0.82 e Å^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [30] Ein ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR: $\delta = -143.3$, -145.5 ; M. Hoppe, L. Nazar, R. M. Laine, unveröffentlicht.
- [31] H-Brückenbindungen in **1**: Abstände [Å] zwischen dem Proton einer Hydroxygruppe eines Glycolmoleküls (Kristallsolvens) und dem nummerierten Sauerstoffatom eines koordinierten Glycolmoleküls. Die Fehler sind ungefähr 0.04 Å. a) O(11) 1.84, O(4) 1.97; b) O(3) 1.60, O(6) 1.94; c) O(7) 1.52, O(4) 1.91, O(13) 1.97; d) O(11) 1.70, O(10) 1.87. Symmetrie-

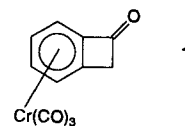
operationen: a) x, y, z ; b) $1 + x, 1 + y, z$; c) $1 - x, 1 - y, -z$; d) $2 - x, 1 - y, -z$.

- [32] Die Pyrolyseexperimente mit den Mg-, Ca- und Ba-Komplexen werden an anderer Stelle veröffentlicht. P. Kansal, K. W. Chew, M. L. Hoppe, R. M. Laine, unveröffentlicht.
- [33] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2657.
- [34] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, L. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bulletin* **1990**, 10, 52.
- [35] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [36] a) J. M. Burlitch, M. L. Beeman, B. Riley, D. L. Kohlstedt, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 692–698; b) F. D. Duldulao, J. M. Burlitch, *ibid.* **1991**, 3, 772–773.
- [37] Z.-F. Zhang, M. L. Hoppe, J. A. Rahn, S.-M. Koo, R. M. Laine in *Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1992, 249, 81–86)*.
- [38] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 3200.
- [39] J. S. Tse, D. D. Klug, B. X. Yang, X. H. Feng, R. M. Laine, *Phys. Chem. Miner.* eingereicht.

η^6 -(1,2-Dioxocyclobutabenzol)tricarbonsylchrom(0): Edukt für doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen unter besonders milden Bedingungen**

Von Michael Brands, Richard Goddard, Hans G. Wey und Holger Butenschön*

Reaktionen von Arentricarbonylchrom(0)-Komplexen^[1] sind in der organischen Synthesechemie von großem Interesse. Wir haben kürzlich einen effizienten Zugang zu **1**, dem Tricarbonsylchrom(0)-Komplex von 1-Oxocyclobutabenzol, eröffnet^[2]. Die daraus leicht erhältlichen Alkohole gehen



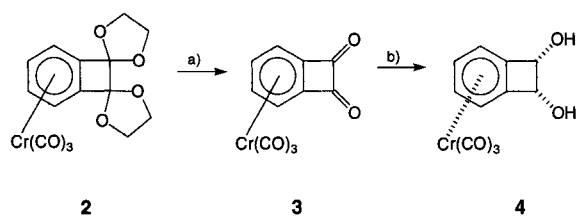
unter sehr milden Bedingungen distale^[2] sowie proximale^[3] Vierring-Öffnungen ein. Wegen der durch die Coplanarität mit dem koordinierten, elektronenarmen Arenring gesteigerten Reaktivität der Ketogruppe haben wir auch den entsprechenden Komplex **3** von 1,2-Dioxocyclobutabenzol untersucht. Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur dieses Komplexes sowie über einige seiner Reaktionen, unter anderem über doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen, die unter bemerkenswert milden Bedingungen ablaufen.

Da Versuche zur direkten Komplexierung von 1,2-Dioxocyclobutabenzol mit Hexacarbonylchrom(0) erfolglos verliefen, sollte **3** ähnlich wie **1** durch hydrolytische Spaltung des gut zugänglichen Diacetals **2**^[4] hergestellt werden (Schema 1). Die Umsetzung von **2** in konzentrierter Salzsäure ergab in 80% Ausbeute den Diketon-Komplex **3** als

* Priv.-Doz. Dr. H. Butenschön^[+], Dipl.-Chem. M. Brands, Dr. R. Goddard, Dr. H. G. Wey
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr 1

^[+] Neue Anschrift:
Fachbereich 9, Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Gaußstraße 20, W-5600 Wuppertal 1

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. B. dankt dem Verband der Chemischen Industrie, H.G.W. der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium, H.B. der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Heisenberg-Stipendium. Dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. G. Witke, gilt unser Dank für sein förderndes Interesse. Wir danken Frau C. Wirtz für die Aufnahme von NMR-Spektren.



Schema 1. a) konz. HCl, 2 h, 25 °C, 80 %; b) Li[AlH₄], Et₂O, -78 °C, 90 %, *de* 88 %.

burgunderrotes Pulver (NMR-Daten aller neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Aus einem Dichlormethan/Diethylether-Gemisch konnten für eine Kristallstrukturanalyse^[5] geeignete Kristalle von **3** erhalten werden (Abb. 1). In der asymmetrischen Einheit liegen zwei voneinander unabhängige Moleküle mit ähnlichen Strukturen vor.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von **3–7** sowie **9** und **10**.

3 : (200 MHz, [D ₈]THF): δ = 5.76 + 6.26 (AA'BB'-System, 2 × 2H, 3(6)-H, 4(5)-H)
4 : (200 MHz, [D ₈]THF): δ = 4.42 (br, 2H, OH), 4.96 [s, 2H, 1(2)-H], 5.25 + 5.48 (AA'BB'-System, 2H, 3(6)-H, 4(5)-H)
5 : (200 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 1.95 (m, 4H, 7(8)-H), 2.73 (m, 4H, 6(9)-H), 5.87 (m, 4H, 1(4)-H, 2(3)-H)
6 : (200 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 5.33 (dd, 1H, <i>cis</i> -8-H, ³ J _{7,cis-8} = 10.6 Hz, ² J _{trans-8,cis-8} = -0.8 Hz), 5.40 (dd, 1H, <i>trans</i> -8-H, ³ J _{7,trans-8} = 17.4 Hz), 5.63 (dd, 1H, 4-H o. 5-H, J = 5.8, 6.1 Hz), 5.83 (dd, 1H, 4-H o. 5-H), 5.87 (d, 1H, 3-H o. 6-H), 6.07 (d, 1H, 3-H o. 6-H), 6.22 (dd, 1H, 7-H).
7 : (200 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 1.21 (d, 3H, 11-H, ³ J _{6,11} = 6.6 Hz), 1.85 (m, 2H, 7-H o. 8-H), 2.10 (m, 2H, 7-H o. 8-H), 2.48–2.73 (m, 2H, 9-H), 3.02 (m, 1H, 6-H), 5.60 (d, 1H, 1-H o. 4-H, J = 6.1 Hz), 5.74 (dd, 1H, 2-H o. 3-H, J = 6.4 Hz), 6.01 (dd, 1H, 2-H o. 3-H), 6.08 (d, 1H, 1-H o. 4-H)
9 : (400 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 1.15 (d, 3H, 14-H, ³ J _{10,14} = 6.8 Hz), 1.39 (s, 3H, 13-H), 1.61–1.70 (m, 2H, 12-H), 1.77 (m, 1H, 10-H o. 11-H), 1.87–1.98 (m, 2H, 10-H o. 11-H), 5.44 (m, 1H, arom.), 5.68 (m, 3H, arom.)
10 : (200 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 0.10 (s, 18H, 11(13)-H), 1.39 (s, 6H, 12(14)-H), 2.13 + 3.21 (AA'BB'-System, 2 × 2H, <i>endo</i> -7(8)-H, <i>exo</i> -7(8)-H), 5.38 + 5.81 (AA'BB'-System, 2 × 2H, 1(4)-H, 2(3)-H)

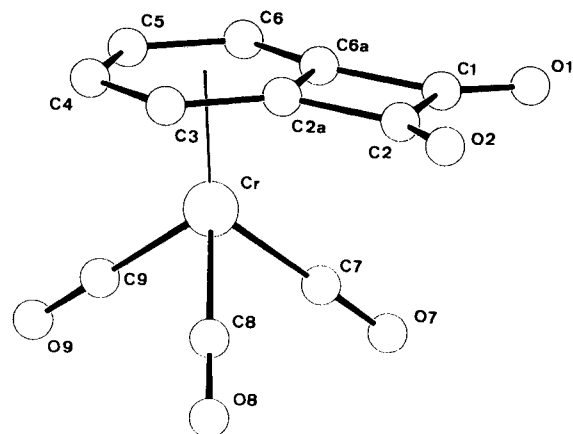
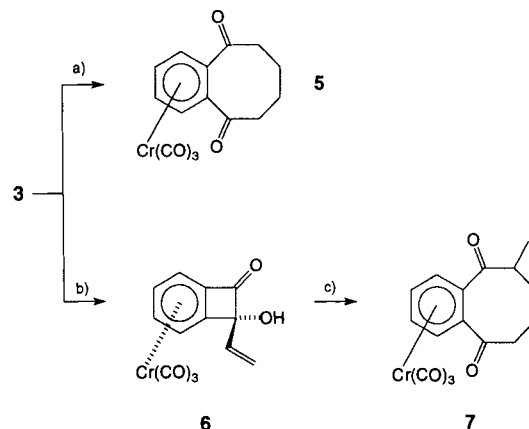


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [5]. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle ähnlicher Struktur, gezeigt ist nur eines der beiden. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [Å]: C1–C2 1.566(7), C1–C6a 1.507(6), C2–C2a 1.504(6), C2a–C6a 1.418(3), Cr–C2a 2.152(23), Cr–C3 2.221(4), Cr–C4 2.208(8), Cr–C5 2.205(14), Cr–C6 2.222(2), Cr–C6a 2.159(16).

Der anellierte Vierring in **3** ist um 8° (± 1°) aus der Ebene des Arenrings zum Chromatom hin abgeknickt^[6]. Der hohe Wert von 8° (üblich sind 2–3°) kann als Folge einer zur Verminderung der Ringspannung verstärkten Koordination von C2a und C6a an das Metall verstanden werden.

3 reagiert bereits bei -78 °C mit Li[AlH₄] in Diethylether in 90 % Ausbeute zum Diol **4**^[7]. Der Diastereomerenüberschuß ist mit 88 % etwas geringer als bei der Reduktion von **1**; man erhält neben **4** eine geringe Menge des *trans*-Reduktionsproduktes. Die milden Bedingungen und die hohe Ausbeute deuten auf eine Reaktivitätssteigerung der Ketogruppe in **3** als Folge der Koordination an Cr(CO)₃ hin^[2, 8].

Setzt man den Diketon-Komplex **3** bei -78 °C mit sieben Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid oder besser Vinylolithium in THF um, so erhält man nach Hydrolyse bei -78 °C nicht das erwartete zweifache Grignard-Addukt, sondern als Folge einer doppelt anionischen Oxy-Cope-Umlagerung den Tricarbonylchrom(0)-Komplex **5** von benzoanelliertem Cyclooctan-1,4-dion (87 %, Fp = 145–146 °C, Schema 2).

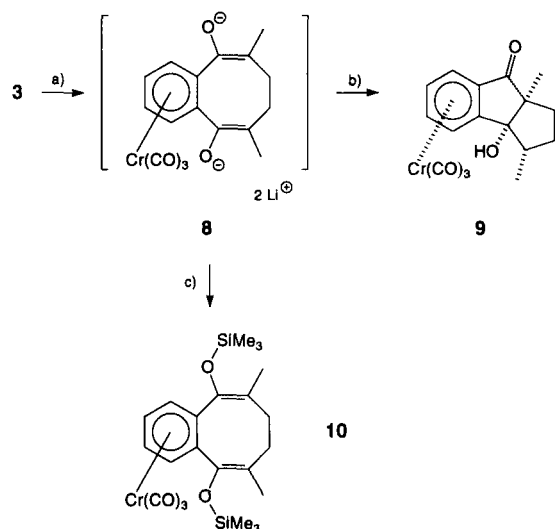


Schema 2. a) 1. 7 Äquiv. Vinylolithium, -78 °C, 2. H₃O⁺, -78 °C, 87 %; b) 1. 2 Äquiv. Vinylmagnesiumbromid, -78 °C, 2. H₃O⁺, -78 °C, 90 %; c) 1. 6 Äquiv. 2-Propenylolithium, -78 °C, 2. H₃O⁺, -78 °C, 60 %.

Durch den zweifachen nucleophilen Angriff von der dem Chrom abgewandten Seite des Liganden her^[9] wird die für die doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerung günstige synperiplanare Orientierung der beiden Vinylgruppen erreicht. Diese Reaktion ist eine der wenigen bisher bekannten doppelt anionischen Oxy-Cope-Umlagerungen^[10, 11]; mit -78 °C läuft die Reaktion bei der unseres Wissens bisher tiefsten Temperatur für eine derartige Umlagerung ab, üblich ist Raumtemperatur. Im Gegensatz zu den meisten bekannten Beispielen^[10, 11] braucht das Diallyldiol nicht isoliert zu werden; das Diolat wird durch die zweifache Addition des Alkenylmetall-Reagens an das 1,2-Dion direkt erzeugt. Es handelt sich um den ersten Fall der Bildung eines Cyclooctandion-Derivates durch eine doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerung, bei der das Hydrolyseprodukt selbst isolierbar ist, ohne sofort eine Folgereaktion (Aldol-Reaktion, siehe unten) einzugehen. Bemerkenswerterweise führt die Umsetzung von unkomplexiertem 1,2-Dioxocyclobutabenzol unter den bei **3** angewandten Reaktionsbedingungen lediglich zu einem komplexen Produktgemisch, das den Liganden von **5** bestenfalls in Spuren enthält.

Setzt man **3** mit nur zwei Äquivalenten Vinylmagnesiumbromid um, so erhält man diastereoselektiv in 90 % Ausbeute das Addukt **6**^[7]. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch Umsetzung von **6** mit einem anderen Alkenyl-Grignard- oder -Lithium-Reagens zu Produkten „gemischter“ doppelt anionischer Oxy-Cope-Umlagerungen zu gelangen. Die entsprechende Reaktion von **6** mit 2-Propenylolithium ergab in über 60 % Ausbeute das methylysubstituierte Produkt **7** als ein einziges Diastereomer. Um dies näher zu untersuchen, wurde **3** mit 2-Propenylolithium im siebenfachen Überschuß umgesetzt, in der Absicht, ein symmetrisches, zweifach

methylysubstituiertes Derivat zu erhalten. Nach Hydrolyse des Enolates **8** bei -78°C wurde jedoch als Ergebnis einer intramolekularen Aldol-Addition der tricyclische Komplex **9** diastereomerenrein zusammen mit zwei Nebenprodukten^[12] (1:1) in 48% Ausbeute erhalten. Nach NMR-spektroskopischer Charakterisierung wurde die relative Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt^[13]. Danach erfolgt nach Protonierung einer Enolat-Gruppierung der intramolekulare nucleophile Angriff auf die gebildete Carbonylgruppe bevorzugt von der dem Metallatom abgewandten Seite des bicyclischen Liganden her.



Schema 3. a) 7 Äquiv. 2-Propenyllithium, -78°C ; b) H_3O^+ , -78°C , 48%; c) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, -40°C , 70%.

Um zu zeigen, daß **9** tatsächlich über das Dienolat **8** als Primärprodukt der doppelt anionischen Oxy-Cope-Umlagerung entsteht, wurde **8** mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat abgefangen. Der dabei erhaltene Bis(trimethylsilylenolether) **10** (70%) dürfte sich zur Einführung weiterer Substituenten in die α -Positionen eignen^[14].

Wir haben gezeigt, daß durch die Koordination von 1,2-Dioxocyclobutabenzol an eine Tricarbonylchrom(0)-Einheit doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen unter besonders milden Bedingungen ermöglicht werden, die zu unterschiedlich substituierten Benzocyclooctan-1,4-dion-Komplexen führen. Zur Zeit untersuchen wir anhand von Umsetzungen mit anderen Alkenyllithium-Reagentien, inwieweit diese Reaktion einen alternativen Zugang zu Achtenverbindungen bietet^[15].

Experimentelles

Alle Operationen werden unter Luftausschluß ausgeführt.

3: zu 2.99 g (8.4 mmol) **2** [4] gibt man bei 0°C 125 mL konzentrierter Salzsäure und rührt 2 h intensiv bei 20°C . Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Diethylether/Pentan 2:1, SiO_2). Während der Reaktion wird die Mischung tiefrot und gegen Ende der Reaktionszeit rotbraun. **3** fällt teilweise als burgunderroter Feststoff aus. Die Mutterlauge wird mit einem Kapillarsheber abgetrennt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet, zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und nochmals Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 1.56 g **3**. Die Mutterlauge wird mit Diethylether extrahiert, die Extrakte 2 h über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.23 g **3**. Gesamtausbeute: 1.79 g (6.7 mmol, 80%) **3** ($\text{Fp} = 132.2^{\circ}\text{C}$).

5: Eine Lösung von 304 mg (1.13 mmol) **3** in 100 mL Diethylether/THF (1:1) wird über 4 h bei -78°C zu 15.8 mL (7.9 mmol) einer 0.5 M Lösung von Vinylolithium in THF getropft; die Reaktionslösung färbt sich unmittelbar nach Beginn des Zutropfens schwarz. Man läßt 16 h bei -78°C rühren und hydrolysiert anschließend bei -78°C mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-

lösung. Die erhaltene rote Lösung extrahiert man mit Wasser, trocknet die organische Phase über MgSO_4 und erhält nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum **5** als rotes Öl. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2 , Diethylether/Pentan 5:1) und Kristallisation aus Diethylether/Pentan erhält man 320 mg (0.99 mmol, 87%) **5** ($\text{Fp} = 145\text{--}146^{\circ}\text{C}$).

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5585]

- [1] A. Solladié-Cavallo, *Adv. Met. Org. Chem.* **1989**, *1*, 99–133; M. Uemura, *ibid.* **1991**, *2*, 195–245; S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow, *ibid.* **1991**, *2*, 1–57.
- [2] H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 871–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 880–881.
- [3] M. Brands, H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1541–1542.
- [4] H. G. Wey, P. Betz, I. Topalovic, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 369–374.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **3**: Formel $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_3\text{Cr}$, Molmasse 268.1, Kristallgröße $0.28 \times 0.28 \times 0.28$ mm, $a = 7.988(1)$, $b = 19.900(1)$, $c = 13.031(1)$ Å, $\beta = 99.20(1)^{\circ}$, $V = 2044.9$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.74$ g cm⁻³, $\mu = 10.94$ cm⁻¹, $F(000) = 1072$ e, $Z = 8$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω -2 θ , 5017 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, 4671 unabhängige und 3887 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 339 verfeinerte Parameter, H-Atom-Positionen berechnet und in die Kleinst-Fehlerquadrate-Verfeinerung aufgenommen, $R = 0.034$, $R_w = 0.044$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.30 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56753, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 458–466; b) M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *ibid.* **1976**, *15*, 1148–1155; c) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 1–51.
- [7] In Analogie zum Reduktionsprodukt von **1** [2] und zu einem Grignard-Addukt an **1**, von dem eine Kristallstrukturanalyse [13] vorliegt, ist davon auszugehen, daß der nucleophile Angriff von der dem Chrom abgewandten Seite des Liganden her erfolgt. **6**, **7** und **9** wurden als Racemate erhalten.
- [8] M. P. Cava, D. R. Napier, R. J. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2076–2080.
- [9] **3** reagiert unter den gleichen Bedingungen mit einem Überschuß EtMgBr zum *cis*-Digirgnard-Addukt. In Analogie zur Reduktion von **1** ist davon auszugehen, daß der nucleophile Angriff von der dem Metall abgewandten Seite her erfolgt und die Hydroxygruppen daher auf der Seite der Koordination an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ stehen.
- [10] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–629.
- [11] a) P. Geetha, C. A. M. A. Huq, K. Rajagopalan, S. Swaminathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 569–570; b) S. Saito, T. Yamamoto, M. Matsuoka, T. Moriwake, *Synlett* **1992**, 239–240; c) R. W. Alder, D. Colclough, F. Grams, A. G. Orpen, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7933–7940.
- [12] Die spektroskopischen Daten der Nebenprodukte sind mit den aus **8** durch Protonierung erhältlichen Achtringverbindungen vereinbar (Ausbeute 11%).
- [13] M. Brands, H. Butenschön, R. Goddard, unveröffentlicht.
- [14] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 97–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 97–109.
- [15] a) Vergleiche G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 422–424, zit. Lit.; b) N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821.

Propionylaza(dethia)coenzym A als Pseudosubstrat der biotinhaltenen Transcarboxylase

Von Harald Martini und János Rétey*

Die genaue Wirkungsweise der biotinhaltenen Carboxylasen ist noch immer umstritten^[1]. Seit dem berühmten Experiment von Lynen et al.^[2] steht fest, daß enzymgebundenes 1'-N-Carboxybiotin ein Intermediat der Carboxylierungsreaktion ist. Es ist immer noch ungeklärt, wie die Carboxylier-

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Dr. H. Martini
Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, W-7500 Karlsruhe 1